

## АННОТАЦИЯ

**диссертации на соискание степени доктора философии PhD по специальности 6D060600 - «Химия»  
Таттибаевой Жадры Аширхановны  
на тему: «Сорбционная очистка воды от ионов Cr (III) и Cr (VI) с помощью клеток микроорганизмов, иммобилизованных на глинистых носителях»**

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время в числе основных задач охраны окружающей среды поиск путей очистки воды и воздуха от соединений хрома является одной из актуальных проблем для Казахстана, особенно в западных регионах. Это связано с тем, что наша страна по производству хрома занимает 4 место среди ведущих стран мира после Южной Африки, Индии и Китая.

Среди известных методов выделения ионов металлов из сточных вод сорбционный является самым простым и доступным, однако проблема заключается в выборе высокоэффективных сорбентов. Клетки микроорганизмов являются недорогими сорбентами ионов тяжелых металлов, однако их широкое использование имеет некоторые ограничения из-за сложности отделения некоторых из них от растворов после адсорбции. Поэтому в работе использован метод иммобилизации клеток микроорганизмов, способных адсорбировать ионы Cr (III) и Cr (VI), на поверхности твердых минеральных носителей. Для прочного закрепления клеток микроорганизмов на поверхности частиц глинистых минералов очень важно, чтобы они имели функциональные группы, способные взаимодействовать с поверхностью клеток. Это требует проведения фундаментальных исследований по изменению поверхности твердых носителей, определению специфичности взаимодействия клеток и ионов хрома, а также определению сродства клеток к функциональным группам твердой поверхности. В качестве носителя клеток использованы цеолиты Шанканайского месторождения. Для модификации твердой поверхности использован хитозан, широко распространенный промышленный катионный полимер.

**Цель диссертационной работы.** Оптимизация условий адсорбции ионов Cr (III) и Cr (VI) на поверхности клеток водорослей для очистки воды от соединений хрома.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

1. Определить влияние pH среды и температуры на адсорбцию ионов Cr (III) и Cr (VI) на поверхности клеток водорослей *Spirulina platensis* и *Chlorella vulgaris* ZBS1;
2. Обработать результаты адсорбции ионов Cr (III) и Cr (VI) на поверхности клеток водорослей *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris* ZBS1 в рамках современных моделей адсорбции и описать их с точки зрения термодинамики;

3. Определить и обосновать влияние ионов Cr (III), Cr (VI) на электрокинетический потенциал поверхности клеток водорослей;
4. Определить токсическое и коагулирующее действие ионов Cr (III), Cr (VI) на клетки водорослей;
5. Получить композитные биосорбенты путем иммобилизации клеток водорослей на поверхности цеолита;
6. Определить условия десорбции ионов Cr (III) и Cr (VI) с поверхности клеток водорослей *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris* ZBS1 и регенерации биосорбентов.

**Методы исследования:** Рентгенофазовый анализ, рентгенофлюоресцентный анализ, атомно-абсорбционная спектроскопия, ИК-спектроскопия, УФ-спектрофотометрия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), оптическая микроскопия (ОМ), электрокинетический анализ (Z-сайзер) и метод БЭТ.

**Основные положения, выносимые к защите:**

1. Оценена адсорбция ионов Cr (III), Cr (VI) на поверхности клеток водорослей *Spirulina platensis* и *Chlorella vulgaris* ZBS1 и результаты адсорбции обработаны в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина. Адсорбция в основном определяется нековалентными электростатическими взаимодействиями, однако роль ионного обмена, окислительно-восстановительных процессов и донорно-акцепторных взаимодействий также важна при связывании адсорбированных ионов с функциональными группами клеточной поверхности;
2. Согласно рассчитанным ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) термодинамическим параметрам, адсорбция ионов Cr (VI) на поверхности клеток водоросли *Chlorella vulgaris* ZBS1 является эндотермической и несамопроизвольной, а адсорбция ионов Cr (III) на поверхности клеток водорослей *Spirulina platensis* экзотермична и самопроизвольна, что определяется зарядом адсорбированных ионов и pH среды;
3. При концентрации  $10^{-3}$  моль/л ионы Cr (III) оказывают на клетки *Spirulina platensis* стимулирующее действие, а появление новых клеток водорослей через 7 суток означает, что они используют ионы Cr (III) в качестве питательного фонда. Токсическое действие ионов Cr (VI) отличается тем, что они проникают во внутриклеточную среду, разрушая защитную и гидратированную микросреду клеток;
4. Адсорбция ионов Cr (III) на поверхности клеток *Spirulina platensis* при концентрации  $10^{-5}$  –  $10^{-3}$  моль/л приводит к их коагуляции, что связано с нейтрализацией отрицательного заряда поверхности клеток. Однако при концентрации соли Cr (III)  $10^{-1}$  моль/л коагуляция сменяется стабилизацией суспензий водорослей, обусловленной перезарядкой поверхности клеток многозарядными ионами Cr (III).
5. Десорбция ионов Cr (III) и Cr (VI) с поверхности клеток водорослей достигает 78,5% и 80,3% соответственно в растворах 0,1 моль/л HCl и 0,1 моль/л NaOH за 120 минут. Биокompозиты цеолит-хитозан-клетки водорослей

можно повторно использовать не менее 5 раз для извлечения ионов Cr (III) и Cr (VI) из воды.

#### **Научная новизна работы:**

1. Впервые осуществлен комплексный подход к изучению адсорбции ионов Cr (III), Cr (VI) на поверхности клеток водорослей *Spirulina platensis* и *Chlorella vulgaris* ZBS1. Установлено, что адсорбция ионов Cr (III) на поверхности клеток водорослей уменьшается с увеличением температуры, и этот процесс описывается кинетической моделью псевдопервого порядка, в то время как адсорбция ионов Cr (VI) увеличивается с повышением температуры и описывается кинетической моделью псевдвторого порядка.

2. Термодинамически увеличение отрицательного значения  $\Delta G^\circ$  с повышением температуры при адсорбции ионов Cr (III) на поверхности клеток водорослей *Spirulina platensis* свидетельствует о благоприятности процесса адсорбции и повышенной силе связывания адсорбента и адсорбата. Показано, что положительные значения  $\Delta G^\circ$  при адсорбции ионов Cr (VI) на поверхности клеток *Chlorella vulgaris* ZBS1 обусловлены расходом энергии для подавления сил электростатического отталкивания между анионными группами поверхности клеток водорослей и анионами Cr (VI).

3. Показано, что в области низких концентраций ( $10^{-5}$  –  $10^{-4}$  моль/л) и катионы Cr (III), и анионы Cr (VI) усиливают отрицательность поверхности клеток водорослей *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris* ZBS1 и снижают ее при высоких концентрациях ( $10^{-3}$ - $10^{-1}$  моль/л). Действие катионов Cr (III) при низких концентрациях связано с выходом на поверхность дополнительных анионных групп и сжатием ДЭС при высоких концентрациях; действие анионов Cr (VI) заключается в увеличении отрицательного заряда поверхности при низких концентрациях и нейтрализации отрицательного заряда поверхности их противоионами при высоких концентрациях.

4. Адсорбция ионов Cr (III) на поверхности клеток водорослей *Spirulina platensis* приводит к коагуляции его суспензий. Установлено, что концентрация соединений Cr (III) в  $10^{-3}$  моль/л оказывает стимулирующее действие на клетки водорослей *Spirulina platensis*, а ионы Cr (VI), наоборот, обладают токсическим действием.

5. Для отделения клеток водорослей высокой лиофильности *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris* от воды предложено иммобилизовывать их на поверхности цеолита. Для прикрепления отрицательно заряженных клеток к поверхности носителя с отрицательным зарядом поверхность частиц минерала модифицировали катионным полимером – хитозаном.

#### **Теоретическая и практическая значимость результатов исследования**

Практическая значимость результатов работы заключается в синтезе биосорбентов на основе клеток водорослей и глинистых биоконпозитов, обладающих высокими сорбционными свойствами, и определении их адсорбционных характеристик. Возможность практического применения основана на получении и характеристике высокоэффективных биосорбентов,

способных очищать промышленные сточные воды от токсичных ионов хрома. Экономическая эффективность получения и применения биосорбентов и биокомпозитов обусловлена дешевизной и доступностью исходного сырья.

**Соответствие направлениям развития науки или государственным программам (проектам).**

Диссертационная работа выполнена в рамках научной программы «BR05236419 - Создание функционализированных органических веществ и материалов с возможностью широкого спектра практического применения высокой эффективности», финансируемой Министерством образования и науки Республики Казахстан (2018-2021).

**Публикации.** В результате проведенных исследований в рамках диссертационной работы в соавторстве опубликовано 13 научных работ, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в базу данных Scopus: в журнале «Heliyon» (Q1, 82%) и в журнале «Eastern-European Journal of Enterprise Technologies» (Q3, 29%), а также 3 статьи в журналах, входящих в список Комитета по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования РК: «Вестник КазНУ», серия «Химическая», Новости научно-технического общества «КАХАК», «Промышленность Казахстана», а также в материалах международных и республиканских научных конференций.

**Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации**

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и обсуждении экспериментальных результатов для оформления статьи «Peculiarities of adsorption of Cr (VI) ions on the surface of *Chlorella vulgaris* ZBS1 algae cells» в журнале «Heliyon» (2022, V. 8, Issue 9, e10468, Q1).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке полученных результатов для оформления статьи «Analysis of Cr (III) ions adsorption on the surface of algae: implications for the removal of heavy metal ions from water» в журнале «Eastern-European Journal of Enterprise Technologies» (2021, 4(10) (112), P. 14-23, Q3).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации полученных результатов для оформления статьи «Adsorption modification of the zeolite surface with chitosan» в журнале «Chemical bulletin of KazNU» (2019, V. 94, №4, P. 20-26).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке полученных результатов для оформления статьи «*Chlorella vulgaris* балдыр жасушаларын Cr<sup>3+</sup> иондарының адсорбенті ретінде қолдану» в журнале «КАХАК» (2019, №3 (66), с. 85-90).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации полученных результатов для оформления статьи «*Spirulina platensis*-хитозан-цеолит композиті көмегімен Cr (III) иондарын сулы ерітінділерден бөлу» в журнале «Промышленность Казахстана» (2020, №3, с. 40-43.).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке экспериментальных результатов для оформления материалов и тезисов 8 докладов на международных научных конференциях и форумах.